

RESIN COMPOSITION AND RESIN MOLDING

Patent Number: JP2002097376
Publication date: 2002-04-02
Inventor(s): TAZAKI SATOSHI; MATSUMOTO YUICHI
Applicant(s): NIPPON ZEON CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2002097376
Application Number: JP20000290038 20000925
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/00; C08J5/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition of an alicyclic structure-containing polymer providing a molding having excellent transparency and moisture resistance even at a high temperature and at high humidity.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) 98.5-99.999 wt.% of an alicyclic structure-containing polymer and (B) 1.5-0.001 wt.% of a copolymer of a raw material monomer comprising an α -olefin and a vinylaromatic compound.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97376

(P2002-97376A)

(43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 101/00 23:00)		(C 0 8 L 101/00 23:00)	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-290038(P2000-290038)

(22) 出願日 平成12年9月25日(2000.9.25)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田崎 聡

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 松本 裕一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿度下でも透明性および耐湿性に優れた成形体を与える脂環構造含有重合体の樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 脂環構造含有重合体 98.5~99.999重量%と、(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体の共重合体 1.5~0.001重量%を含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂環構造含有重合体98.5～99.999重量%と、(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体の共重合体1.5～0.001重量%を含有する樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 脂環構造含有重合体98.5～99.999重量%と、(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体の共重合体1.5～0.001重量%を含有する樹脂組成物からなる樹脂成形体。

【請求項3】 脂環構造含有重合体を含有し、光路長250mm光線透過率が65%以上であり、さらに温度60～120℃、相対湿度60～100%の雰囲気中に2時間放置した前記光線透過率の低下が10%以下である樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂環構造含有重合体の組成物に関し、詳しくは、透明性、耐熱性に優れ、かつ、高温高湿度の環境においても白濁防止性の良い脂環構造含有重合体の樹脂組成物およびそれを用いた成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ノルボルネン系重合体やビニル脂環式炭化水素重合体などの脂環構造含有重合体は、耐熱性、透明性、低吸水性、低屈折率などに優れるため、光学レンズや光ディスクなどの光学部品として使用されている。最近では光学レンズや光ディスクに要求される性能が厳しくなっており、特に高温多湿の環境で使用されることが増加したため、そのような環境で使用できる性能が求められている。国際公開W000/34340号公報には、芳香族ビニル化合物の重合体を水素添加して得られるビニル脂環式炭化水素重合体に、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物を少量配合してなる樹脂組成物の成形体が高温多湿環境で830nmの光線透過率の低下がないことが開示されている。この技術は従来の光学部品の耐湿性を改善するものではあるが、前記公報における試験評価は直径85mmの厚さ1mm強の光ディスク基板についての、温度60℃、湿度90%のものである。しかし、最近の光学部品には、今までに比べて光路長が250mm以上の大型形状や薄肉形状の成形体、非球面レンズのような複雑形状の成形体などが求められるようになっており、このような成形体においては前記技術では依然として透明性や耐湿性が不十分である。また、スチーム滅菌がなされる透明な樹脂製医療器具などの用途でも、これまではスチーム滅菌で透明性が維持できていない。したがって、大型、薄型や複雑形状の成形体に使用しても、また、より高温、より高湿度の環境に置かれても、透明性や耐湿性に優れた樹脂成形体の出現が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような要求に基づき、透明性および耐湿性に優れた成形体を与える脂環構造含有重合体の樹脂組成物を提供すること、および、大型または薄型成形体や複雑成形体であって、高温多湿環境においても使用可能で、スチーム滅菌しても透明性の良好な樹脂成形体を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

- 10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、 α -オレフィンとビニル芳香族化合物との共重合体を、脂環構造含有重合体に少量配合した組成物を用いることにより、光路長が長くても高い透明性を維持し、高温多湿環境下においてもそれを維持する成形体を得られることを見出した。また、このような成形体は、大型、薄肉形状や複雑形状にしても光線透過率が高く、また高温多湿の環境で使用したり、スチーム滅菌処理を施してもその透明性が維持できるため、多種多様の光学部品や、滅菌を必要とする医療や食品分野の樹脂成形体として使用できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。かくして本発明によれば、(1) (A) 脂環構造含有重合体98.5～99.999重量%と、(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体の共重合体1.5～0.001重量%を含有する樹脂組成物、(2) (A) 脂環構造含有重合体98.5～99.999重量%と、(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体の共重合体1.5～0.001重量%を含有する樹脂組成物からなる樹脂成形体、および、(3) 脂環構造含有重合体を含有し、光路長250mm光線透過率が65%以上であり、さらに温度60～120℃、相対湿度60～100%の雰囲気中に2時間放置した前記光線透過率の低下が10%以下である樹脂成形体、が提供される。また、本発明の好ましい態様として、(4) 前記(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を原料単量体とする共重合体が、 α -オレフィン単量体単位の含有量が20～90重量%、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が80～10重量%である上記(1)記載の樹脂組成物、および、
- 20 (5) 前記(B) α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を原料単量体とする共重合体が長径0.5 μ m以下のマイクロドメインとなって分散している(2)または(3)記載の樹脂成形体、が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で(A)成分として使用する脂環構造含有重合体は、主鎖および/または側鎖に脂環構造を有するものであり、機械的強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環構造を含有するものが好ましい。本発明においては、脂環構造含有重合体に不飽和結合がある場合は該重合体を水素化して用いることが好まし

い。環を構成する炭素原子数は、重合体の機械的強度、耐熱性、成形加工性の観点から、通常4〜30個、好ましくは5〜20個、より好ましくは5〜15個の範囲である。

【0006】重合体における脂環構造を有する繰り返し単位の全繰り返し単位に対する割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環構造を有する繰り返し単位の割合がこの範囲にあることがフィルムの透明性および耐熱性の観点から好ましい。このような脂環構造含有重合体の具体例としては、ノルボルネン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、環状共役ジエン重合体などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体、ビニル脂環式炭化水素系重合体が好ましく、ノルボルネン系重合体が耐熱性、機械的強度の点からより好ましい。

【0007】ノルボルネン系重合体は、ノルボルネン系モノマーの開環重合体およびノルボルネン系モノマーの付加重合体などが挙げられ、本発明にはそれらの水素化物が特に好ましい。ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン；

【0008】5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピル-ビシクロ[2.

2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン；

10 【0009】トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-デカ-3,7-ジエン（慣用名ジシクロペンタジエン）、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-ウンデカ-3,7-ジエンもしくはトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-ウンデカ-3,8-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-ウンデカ-3-エン、テトラシクロ[7.4.0.1^{1,6}.1^{3,8}.0^{2,7}]-トリデカ-2,4,6,11-テトラエン（1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともいう）、テトラシクロ[8.4.0.1^{1,14}.0^{3,6}]-テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン（1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう）などのノルボルナン環を付帯しないノルボルネン系モノマー；

【0010】テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン（単にテトラシクロドデセンともいう）、8-メチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ[4.

4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰] -ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ[4, 4, 0, 1²・⁵, 1⁷・¹⁰] -ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6, 5, 1, 1³・⁶, 0²・⁷, 0⁹・¹³] -ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ[7, 4, 0, 1³・⁶, 1¹⁰・¹³, 0²・⁷] -ペンタデカ-4, 11-ジエンなどのノルボルナン環を付帯するノルボルネン系モノマーなどが挙げられる。上記のノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0011】本発明に使用されるノルボルネン系重合体においては、上記ノルボルネン系モノマー以外に、共重合可能なモノマーとして、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2〜20個を有するオレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；アクリロニトリル、メタクリロニトリルα-クロロアクリロニトリルなどのニトリル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸モノマーなどを全モノマーの50重量%以下の使用量で用いることができる。これらの共重合可能なモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0012】上記ノルボルネン系モノマーの開環重合体は、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中または無溶媒で、通常、-50℃〜100℃の重合温度、0〜5 MPaの重合圧力で開環重合させることにより得ることができる。ノルボルネン系モノマー

の付加重合体、または、ノルボルネン系モノマーと上記共重合可能なモノマーとの付加共重合体は、例えば、モノマー成分を、チタン、ジルコニウム、またはバナジウム化合物と助触媒の有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、-50℃〜100℃の重合温度、0〜5 MPaの重合圧力で共重合させる方法により得ることができる。

【0013】ビニル脂環式炭化水素重合体には、ビニルシクロアルカン重合体とビニルシクロアルケン重合体が含まれる。ビニルシクロアルカン重合体は、3通りの調製法によるものが可能である。その第1はビニルシクロアルカン化合物の重合、その第2はビニルシクロアルケン化合物の重合体の水素化、その第3はビニル芳香族化合物の重合体の水素化である。本発明においては、ビニルシクロアルケン重合体は、水素化してビニルアルカン重合体にして使用することが好ましい。ビニルシクロアルカン化合物およびビニルシクロアルケン化合物は、炭素数5〜8の脂肪族環を有するビニル脂環式炭化水素化合物であり、2-ビニルシクロペンタン、2-ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-ビニルペンタン、2-メチル-4-ビニルペンテン、3-ビニルシクロペンタン、3-ビニルシクロペンテン、3-tert-ブチル-4-ビニルペンタン、3-tert-ブチル-4-ビニルペンテンなどのビニルシクロペンタン化合物およびビニルシクロペンテン化合物；4-ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロピル-4-ビニルシクロヘキサン、4-イソプロピル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキサン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキサン化合物およびビニルシクロヘキセン化合物；2-ビニルシクロヘプタン、2-ビニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプタン化合物およびビニルシクロヘプテン化合物；2-ビニルシクロオクタン、2-ビニルシクロオクテン、4-ビニルシクロオクタン、4-ビニルシクロオクテンなどのビニルシクロオクタン化合物およびビニルシクロオクテン化合物などが挙げられる。これらの中で、ビニルシクロヘキサン化合物およびビニルシクロヘキセン化合物が好ましい。

【0014】ビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、α-メチルスチレン、α-エチルスチレン、α-プロピルスチレン、α-イソプロピルスチレン、α-tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレンなどを挙げることができる。これらの中でも、スチレン、α-メチルスチレン、α-エチルスチレン、α-プロピルスチレン、α-イソプロピルスチレン、α-tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルス

チレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレンなどが好ましく、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレンなどが特に好ましい。また、上記のビニル脂環式炭化水素モノマーまたはビニル芳香族化合物の他に、これらと共重合可能なモノマーを50重量%以下の量共重合してもよい。このような共重合可能なモノマーとしては、前記のノルボルネン系重合体における共重合可能なモノマーと同様なモノマーが例示される。

【0015】ビニル脂環式炭化水素重合体またはビニル芳香族化合物重合体を製造するための重合反応はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の方法のいずれでもよいが、カチオン重合では重合体の分子量が小さくなり、ラジカル重合では分子量分布が広がって成形体の機械的強度が低下する傾向があるので、アニオン重合が好ましい。また、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれでもよい。ラジカル重合を行う場合は、重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシドのごときラジカル開始剤を使用することができ、カチオン重合を行う場合は、重合触媒としてBF₃、BF₃・OEt₂などを用いることができる。アニオン重合は、具体的には有機溶媒中で、重合触媒として有機アルカリ金属を使用する。機械的強度や耐熱性の確保などの目的で、分子量分布の狭い重合体を得るためにルイス塩基を添加する。重合反応の後に重合体の水素添加反応を続けて行う場合には、重合反応が有機溶媒中で重合する溶液重合であると工程を連続して行うのに好都合である。

【0016】アニオン重合に用いる有機溶媒としては、炭化水素系溶媒が好ましく、重合触媒を害さないもので、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、デカリンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類などが挙げられる。有機溶媒の使用量は、単量体濃度が、通常、1~40重量%、好ましくは10~30重量%になる量である。有機アルカリ金属としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキシルリチウムなどのモノ有機リチウム化合物；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタンなどの多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、有機リチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属の使用量は、単量体100重量部あたり、通常、0.05~100ミリモル、好ましくは0.10

~50ミリモルである。

【0017】ルイス塩基としては、ジブチルエーテル、ジベンジルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；トリエチルアミン、ピリジンなどの第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミルオキシド、カリウム-tert-ブチルオキシドなどのアルキル金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物などが挙げられる。これらの中でも特にエーテル化合物が分子量分布の狭い重合体を生成し、次工程での水素添加反応に悪影響を及ぼさないのが好ましい。ルイス塩基化合物の使用量は、有機アルカリ金属に対して、通常、0.001~10.0ミリモル、好ましくは0.01~5.0ミリモルである。

【0018】アニオン重合反応は、通常、-70~150℃、好ましくは-50~120℃で行う。重合時間は、通常、0.01~20時間、好ましくは0.1~10時間である。重合反応は、重合添加率が高くなって単量体がほとんど無くなれば停止するが、重合反応後の溶液のゲル化を防ぐ目的で重合触媒の不活性化剤を添加してもよい。重合触媒の不活性化剤としては、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；辛酸、酢酸などのカルボン酸類；フェノール、クレゾールなどのフェノール類などが挙げられる。

【0019】環状共役ジエン重合体としては、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエンを、例えば特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報の教示する方法によって、1, 2-または1, 4-付加重合した重合体を用いることができる。

【0020】本発明で使用する脂環構造含有重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで（GPC）測定したポリイソブレン換算の重量平均分子量（M_w）で、5,000~500,000、好ましくは8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000の範囲であるときに、機械的強度と成形加工性に優れるので好適である。本発明で使用する脂環構造含有重合体のガラス転移温度（T_g）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、示差走査型熱量計（DSC）により昇温速度10℃/分で測定する値が、好ましくは50~300℃、より好ましくは60~200℃、特に好ましくは70~160℃である。

【0021】脂環構造含有重合体は、環や主鎖および側鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化して使用することが好ましい。不飽和結合に対する水素添加率は、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上である。水素添加率が過度に少ないと透明性が低下するおそれがあるので好ましくない。水素化の反応溶液の調製は、重合反応後に重合反応溶液から脂

環構造含有重合体を分離回収して新たな溶媒に溶解して脂環構造含有重合体の溶液を調製し直してもよいが、重合の溶媒を水素添加反応の溶媒と共通のものを使用し、重合後に重合体を分離回収することなく水素添加反応に供しても良い。

【0022】水素化反応は、水素化する重合体の種類により、反応温度、水素分圧、反応時間および反応溶液濃度を適宜に最適な範囲に設定する。重合体溶液と水素化触媒とを接触させる方法としては、該重合体溶液に水素化触媒を一定量添加して、反応器内で水素存在下に攪拌混合する方法、および、重合体溶液と水素とを、水素化触媒を充填した固定床式反応器に通過させる方法のいずれの方法も用いることができる。いずれの場合も、脂環構造含有重合体1〜30重量%有機溶媒溶液に対して、水素化触媒を重合体100重量部あたり0.01〜50重量部用いて、反応温度25〜300℃、水素分圧0.5〜10MPaにて反応時間0.5〜20時間反応する。

【0023】水素化触媒としては、特に限定されず一般の水素化触媒が使用できる。例えば、ニッケル、コバルト、鉄、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウムなどの周期律表の第8〜10族の金属から選ばれた少なくとも1種の遷移金属が代表例として挙げられる。これらの水素添加触媒成分は、それぞれ単独で、または2種以上組み合わせて、通常、担体に担持させて用いることができる。これらの中でも、ニッケル触媒が分子量分布の狭い、即ち、重量平均分子量/数平均分子量比 M_w/M_n が1に近い重合体水素添加物を与えるので好ましい。水素添加触媒成分は不均一系触媒、均一系触媒のいずれでもよい。均一系触媒としては、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄などの金属化合物と、有機アルミニウムや有機リチウムのような有機金属化合物とを組み合わせた触媒；ロジウム、パラジウム、ルテニウム、レニウムなどの有機金属錯体などを用いることができる。均一系触媒における金属化合物としては、各金属のアセチルアセトン塩、ナフテン酸塩、シクロペンタジエニル化合物、シクロペンタジエニルジクロロ化合物などが用いられる。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの水素化アルキルアルミニウムなどが使用される。均一系触媒における有機金属錯体としては、上記各金属の η^5 -ジクロロ- π -ベンゼン錯体、ジクロロ-トリリス（トリフェニルホスフィン）錯体、ヒドリッド-クロロ-トリリス（トリフェニルホスフィン）錯体などが挙げられる。

【0024】担体としては、活性炭、ケイソウ土、マグネシア、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、ケイソウ土-ジルコニ

ア、アルミナ-ジルコニアなどが挙げられる。水素添加触媒成分を担体に担持させる方法としては、共沈法、沈着法（混練法）、含浸法などがある。水素添加触媒成分の担持量は、担体と合計した重量に対して、通常、0.01〜80重量%、好ましくは0.05〜60重量%となる量である。不飽和結合を有する重合体の水素化のための、水素化触媒の使用量は、その構成因子である水素添加触媒成分が水素化対象重合体100重量部当たり、通常、0.03〜50重量部、好ましくは0.16〜33重量部、より好ましくは0.33〜15重量部となる量である。

【0025】本発明における（B）成分は、 α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体を用いて重合して得られる共重合体である。（B）成分に使用する α -オレフィン、一般式 C_nH_{2n} （ n は2〜20の整数）で表される末端の炭素とそれに隣接する炭素との間に二重結合を有する鎖状モノオレフィンで、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらは1種または2種以上併せて使用することができる。これらの中でも、エチレン、プロピレンまたは1-ブテンが好ましい。（B）成分の共重合体の調製に使用するビニル芳香族化合物の例としては、前記「ビニル脂環式炭化水素系重合体」の欄で例示した一群のビニル芳香族化合物が挙げられ、これらは1種または2種以上併せて使用することができる。これらの中でもスチレンが好ましい。

【0026】（B）成分の共重合体の組成は、繰り返し単量体単位比が、（ α -オレフィン/ビニル芳香族化合物）の重量比で、好ましくは（20/80）〜（90/10）、より好ましくは（50/50）〜（85/15）である。 α -オレフィンの含有量が過度に少ないと耐湿性が低下するおそれがあり、逆に α -オレフィンの含有量が過度に多いと透明性が低下する可能性があるので好ましくない。（B）成分の共重合体は、これら α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を原料単量体として用いて重合して得られる共重合体であり、両繰り返し単量体単位の配列がランダム性の高い共重合体であっても、ブロック性の高い共重合体であってもよい。従って、エチレン、スチレンおよびブチレンを原料単量体に用いて得られるブロック共重合体は（B）成分として使用可能である。しかし、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）のブタジエン部分を水素添加して得られるスチレン-エチレン-ブチレン-スチ

レンブロック共重合体 (SEBS) は、繰り返し単位を見る限り本発明の (B) 成分の共重合体に似ているが、 α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を原料単量体として重合したものではないので本発明の (B) 成分として用いることはできない。また、スチレン-ブタジエンランダム共重合体である SBR を水素添加したエラストマーも同様に (B) 成分として使用することはできない。SEBS または水素添加 SBR を (A) 成分の重合体と併せ用いた樹脂組成物は、本発明組成物が目的とする効果を顕わさない。(B) 成分の共重合体を得る方法としては、 α -オレフィンおよび芳香族ビニルを原料単量体として用いる重合であれば特に限定されないが、通常、均一系または不均一系の非水溶媒中でのアニオン重合が採用される。ランダム性の高い共重合体を得る方法としては、例えば、 α -オレフィンとビニル芳香族化合物とを、複数の遷移金属と複数のシクロペンタジエニル骨格を有する基などが結合した化合物と有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素とを触媒としてアニオン重合する方法 (特開平10-168112号公報) などが知られている。また、ブロック性の高い共重合体を得る方法としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタン錯体を触媒としてアニオン共重合する方法 (特開平3-7705号公報) が採用可能である。

【0027】(B) 成分の共重合体は、 α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物の他に、これらと共重合可能な第三のモノマーを本発明の効果を損なわない範囲で原料単量体に加えて得られるものであってもよい。このような第三のモノマーとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン; 1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン; アクリロニトリル、メタクリロニトリル α -クロロアクリロニトリルなどのニトリル化合物; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル類; アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和脂肪酸モノマーなどが挙げられる。

【0028】本発明の樹脂組成物は、(A) 成分の脂環構造含有重合体と (B) 成分の α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を含む原料単量体の共重合体との配合割合が、(A) / (B) の重量比で、(98.5 / 1.5) ~ (99.999 / 0.001)、好ましくは (99 / 1) ~ (99.99 / 0.01) である。(B) 成分の共重合体配合割合が1.5重量%より多いと、透明性が低下するおそれがあり、逆に、(B) 成分の共重合体の配合割合が0.001重量%より少ないと耐湿性が

低下する可能性があり、好ましくない。本発明の樹脂組成物には、所望により、フェノール系、フォスファイト系、チオエーテル系などの酸化防止剤; ベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤; 帯電防止剤; 脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステルおよび部分エーテルなどの滑剤; 染料; 顔料; 無機繊維、有機繊維、ウイスキーなどの強化材など各種の添加剤を配合することができる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム質重合体などを混合して用いることもできる。

【0029】本発明組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。本発明組成物の製造は、各成分の良好な分散が得られれば如何なる方法を採用してもよく、特に限定されるものではない。本発明組成物を使用して得られる成形体が高温高湿度の環境下で透過率低下を起こさないためには、(A) 成分のマトリックス中で (B) 成分の共重合体のマイクロドメインの長径が好ましくは0.5 μ m以下、より好ましくは0.2 μ m以下となる程度の混合条件を選定することが好ましい。

ここで、マイクロドメインの長径とは、成形体をシート状にスライスして、透過型電子顕微鏡も用いて観察されるマイクロドメインの最大径のことである。ドメインの長径を0.5 μ m以下にするには、脂環構造含有重合体

(A) の有機溶剤溶液に、(B) 成分の有機溶剤溶液を攪拌、混合することにより達成される。それには、

(A) 成分を水素化した直後の溶液に (B) 成分の溶液を混合することが好都合である。また、さらに、通常、ゴム・重合体工業で使用される二軸混練機などにより溶融混練を加えることも有効である。

【0030】このようにして得られた本発明の樹脂組成物は、射出成形法、プレス成形法、押出成形法、ブロー成形法、インフレーション成形法、真空成形法、キャスト成形法などの各種の成形法により種々の成形体に成形される。本発明の樹脂成形体は、(B) 成分の α -オレフィンおよびビニル芳香族化合物を原料単量体とする共重合体を少量含有することにより、従来の脂環構造含有重合体組成物の成形体に比して、長光路の光線透過率の光線透過率が65%以上であり、温度60~120℃、相対湿度60~100%の高温高湿度の環境下で使用したときの透明性の低下もほとんどない。ここで、樹脂成形体の光路長250mmの光線透過率は、長光路分光高度計を用いて、該成形体の光路長250mm部分の波長780nmの光線透過率を測定して得られる。

【0031】成形体の透明性の確保のためには、成形体において (B) 成分のマイクロドメインが一定値以下の大きさであることが好ましい。即ち、ドメインの長径が0.5 μ m以下であることが好ましく、0.2 μ m以下であることがより好ましい。マイクロドメインが成形過程で凝集を起こすと、高温多湿の環境下で光線透過率が低下しやすくなるので、凝集させないために成形時の溶融

温度を320℃を超えないようにすることが好ましく、また、250℃を超える時間を30分以下に抑えることが好ましい。本発明の樹脂成形体は、光路長250mmの長光路の光線透過率が、通常、65%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上であり、温度60~120℃、相対湿度60~100%の高温多湿の環境下で2時間使用したときの光線透過率の低下が、通常、10%以下、好ましくは7%以下、より好ましくは5%以下である。本発明の樹脂成形体は、マイクロメインが小さいので、大型形状、薄型形状や複雑形状の成形体などとしても光線透過率が高く、高温高湿度の環境で長期に使用したり、スチーム滅菌や煮沸処理等を行っても透明性の低下がほとんどない。そのため、多種多様の光学部品や、医療や食品分野における透明製品として使用することが可能となる。このような本発明の樹脂成形体の用途としては、カメラ用レンズ、オーバーヘッドプロジェクター用レンズ、プリズム、光拡散板、光ファイバー、導光板、光ファイバー、偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学製品；液体薬品容器、アンプル、輸液用バッグ、点眼薬容器などの容器；注射器、医療用輸液チューブなどの医療器材などが挙げられる。

【0032】

【実施例】以下に実施例、比較例および参考例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、部および%は、特記のない限り重量基準である。測定法は以下によった。

(1) 重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn) 脂環構造含有重合体の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、重合体をシクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリイソブレンのMwおよびMnに換算して求めた。

(2) 水素添加率

脂環構造の水素添加率は、¹H-NMRにより測定した。

(3) 長光路光線透過率

得られた樹脂成形体の光路長250mm部分の波長780nmの光線透過率を、長光路分光光度計を用いて測定した。

【0033】(4) ミクロドメインの長径

樹脂板を厚さ0.05μmでスライスし、四酸化ルテニウムでポリスチレン部分を染色し、透過型電子顕微鏡により観察し、写真撮影して測定した。

(5) スチーム滅菌での光線透過率

上記の長光路光線透過率を測定した成形体を、オートクレーブ中に121℃、飽和蒸気圧1.079×10⁵Paの条件に20分保持した後試験片をオートクレーブ外に取り出して5分経過後の長光路光線透過率を上記

(3) 同様に測定し、(3)の値に対する低下率を求めた。

【0034】〔参考例1〕脂環構造含有重合体1の合成 室温の反応器に窒素雰囲気下で、脱水シクロヘキサン500部、1-ヘキセン0.55部、ジブチルエーテル0.11部およびトリイソブチルアルミニウム0.22部を入れて混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-デカ-3-エン(以下DCPと略す)76部、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン(以下TCDと略す)70部およびテトラシクロ[7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}]-トリデカ-2,4,6-11-テトラエン(以下MTFと略す)54部および六塩化タングステン0.7%トルエン溶液30部を2時間かけて連続的に添加し、重合した。得られた重合反応液を耐圧反応器に移し、珪藻土担持ニッケル触媒(日産ガードラー社製；G-96D、ニッケル担持率58重量%)10部およびシクロヘキサン200部を加え、150℃、水素圧4.4MPaで8時間反応させた。ステンレス製金網を備えたろ過器の、金網上に珪藻土をろ過助剤として敷きつめ、水素化反応液をろ過して、触媒を除去した。ろ過した反応液を3000部のイソプロピルアルコール中に攪拌下に注いで水素添加物を沈殿させ、ろ別してDCP-TCD-MTF開環共重合体水素添加物を回収した。これをアセトン500部で洗浄した後、圧力133Pa以下、温度100℃に設定した減圧乾燥器中で48時間乾燥し、DCP-TCD-MTF開環重合体水素添加物(脂環構造含有重合体1)190部を得た。脂環構造含有重合体1の主鎖水素添加率は99.9%、Mwは、38,000、共重合組成(重量比)はDCP/TCD/MTF=38/35/27、Tgは140℃であった。

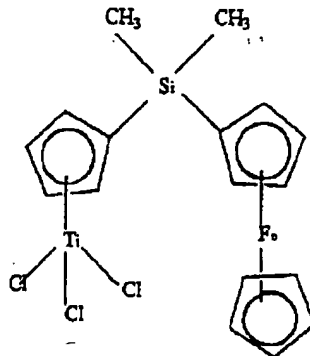
【0035】〔参考例2〕脂環構造含有重合体2の合成 窒素雰囲気下で反応器に、脱水シクロヘキサン230部、スチレン4部およびジブチルエーテル0.10部を仕込み、攪拌しながら温度60℃でn-ブチルリチウム溶液(15%含有ヘキサン溶液)0.18部を添加して重合を開始した。0.5時間重合を行った後(この時点での添加率は99%であった)、重合反応溶液中に、96部のスチレンを1時間かけて連続的に添加した。添加終了30分後、イソプロピルアルコール0.1部を添加して重合を停止させた。重合転化率は100%であり、得られた重合体のMwは200,000、Mw/Mnは1.05であった。以下、重合反応液167部に対して参考例1と同様にして水素添加反応を行った。反応終了後、濾過により触媒を除去した。こうして調製した脂環構造含有重合体2の芳香環の水素添加率は、99.8%であった。

【0036】〔参考例3〕エチレン-スチレン共重合体の合成

特開平10-168112号公報の実施例における触媒合成例に従って下式(I)に示す構造の遷移金属化合物

を合成した。

【0037】



*【化1】

*

(I)

【0038】窒素置換した、電磁攪拌装置を備えた反応器に、トルエン627部、スチレン72.8部および上記遷移金属化合物0.186部を仕込み、攪拌して遷移金属化合物を溶解した後、エチレンを常圧で流通させながら温度を40℃に調節した。次いでメチルアルミノキサンをそのアルミニウム原子が上記遷移金属化合物の1000倍モルとなる量添加して重合触媒を形成せしめ、重合を開始した。30分後にメタノールを添加して重合を停止し、反応溶液を大量の塩酸-メタノールに注いでポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾取し、メタノールで洗浄し、減圧乾燥後、クロロホルムに溶解し、不溶分を除いてから濃縮し、アセトンで洗浄後減圧乾燥してエチレン-スチレン共重合体を得た。該共重合体を¹³C-NMRにより分析した結果、エチレン-スチレン連鎖由来のピーク(43-47、37、30、27、25ppm)、エチレン-エチレン連鎖由来のピーク(30ppm)およびスチレン-スチレン連鎖由来のピーク(頭-頭結合:40ppm、尾-尾結合34~35ppm)が観測され、該共重合体はランダム共重合体※

※であった。DSCにより10℃/分で昇温、測定したT_gは-1℃であった。

【0039】実施例1~3、比較例1~6

表1に記す種類と量の成分を混合してから2軸押出機(TEM-35B、東芝機械社製、スクリー径37mm、L/D32、スクリー回転数250rpm、樹脂温度240℃、フィードレート10kg/h)で押し出してペレットを作製した。ペレットを射出成形機(AUTOSHOTC MODEL30A、ファナック社製、型締力30t、樹脂温度260℃、型温度100℃、射出圧力900kg/cm²)で長辺250mm、短辺200mm、厚さ3mmの試験片を成形した。このとき樹脂温度が250℃を超える時間は2分以下であった。得られた成形品につき、透過率測定、マイクロドメイン観察およびスチーム滅菌試験を行った。結果を表1に記す。

【0040】

【表1】

表 1

		実 施 例			比 較 例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
配 合 (部)	脂環構造含有重合体1	99.9	99.2	—	100	98	—	—	99.5	—
	脂環構造含有重合体2	—	—	99.5	—	—	100	98	—	99.5
	エチレン-スチレン共重合体	0.1	0.8	0.5	—	2	—	2	—	—
	SEBS *1	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5
	酸化防止剤 *2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
長光路透過率 (%)		77	73	71	80	63	81	64	87	68
スチーム滅菌での透過率低下 (%)		2	2	2	18	2	21	3	12	14
マイクロドメイン長径 (μm)		0.05	0.11	0.12	—	0.25	—	0.21	0.8	0.6

【0041】注

*1: ダイナロン4600P、JSR社製、水素添加スチレンブタジエンランダム共重合体。

*2: イルガノックス1010、チバスペシャリティケミカルズ社製、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン。

【0042】樹脂成分として本発明の(A)成分であるノルボルネン系重合体またはビニル脂環式炭化水素系重合体だけを用いた成形体は長光路光線透過率が高いが、スチーム滅菌試験で透過率の大幅な低下が見られる(比較例1、3)。これらの(A)成分に本発明の(B)成分であるα-オレフィンおよびビニル芳香族化合物を原料単量体とする共重合体を規定量配合することにより、

長光路の光線透過率が良好な上に、スチーム滅菌試験でも透過率低下がほとんどない成形体が得られた（実施例1～3）。実施例1～4におけるマイクロドメインの長径は、いずれも0.2 μm 以下と小さかった。しかし、

（B）成分を規定量より多く配合すると、長光路透過率が低下した（比較例2, 4）。また、重合体の繰り返し単位の形式上で（B）成分と似ているSEBSを（A）成分に規定量配合しても、マイクロドメインの長径が0.5 μm より大きくなり、長光路の透過率を低下させ、また、スチーム滅菌での透過率を大きく低下させた（比較*10

*例5, 6）。

【0043】

【発明の効果】本発明組成物を用いれば、高い耐熱性を維持しながら光線透過率が高く、高温高湿度の環境下で白濁防止性に優れた成形体が得られる。また、この成形体は大型形状、薄肉形状または複雑形状にした場合も光線透過率および高温高湿度下での白濁防止性に優れるため、カメラレンズやプリズムなどの光学製品、スチーム滅菌や煮沸消毒用途の医療・食品容器などに好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA15X AA22X AA69 AA76X
AC11 AE05 AF30 AF45 BA01
BB05 BC07
4J002 BB192 BC042 BC082 BC092
BC112 BK001 BQ002 CE001